Fluorierungen mit Stickstofftrifluorid, Darstellung von Perfluoräthylamin und Hexafluorazomethan

---

von

Dipl. - Chem. Joachim - Friedrich Knaak

1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544315_0052

Fluorierungen mit Stickstofftrifluorid
Darstellung von Perfluoräthylamin
und Hexafluorazomethan.

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Georg-August-Universität zu Göttingen

von
Diplom-Chemiker
Joachim-Friedrich Knaak
aus Guben

Göttingen 1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

D 7

Referent: Professor Dr. O. Glemser
Korreferent: Professor Dr. G. Winkler
Tag der mündlichen Prüfung: 14. Mai 1965

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Professor Dr. O. Glemser im Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen in der Zeit von Januar 1962 bis Januar 1965 durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. O. Glemser
möchte ich für die Stellung dieser interessanten Arbeit und für seine großzügige, stets hilfsbereite Betreuung in fachlicher und menschlicher Hinsicht sehr herzlich danken.

Besonderen Dank schulde ich auch:

Herrn Dr. Dr. A. Haas,
Oberassistent am Anorganisch-Chemischen Institut
der Universität Göttingen
für aufschlußreiche Diskussionen und Ratschläge.

Herrn Dr. W. Sundermeyer,
Oberassistent am gleichen Institut
für die Ausführung gaschromatographischer Spektren.

Allen Angestellten der Werkstatt, insbesondere
Herrn E. Schmidt,
Werkstattleiter im Anorganisch-Chemischen Institut
der Universität Göttingen, für die gewissenhafte
Ausführung aller Entwicklungsaufgaben und verständnisvolle Zusammenarbeit.

Inhaltsübersicht

		Seite
A	Einleitung	6
B	Hauptteil	
I	1. Über die Darstellung des Trifluoramins NF_3	9
	2. Beschreibung der Versuchsanordnung	11
	3. Durchführung der Versuche und Ergebnisse	11
	4. Darstellung von Stickstofftrifluorid mit Hilfe der Schmelzflußelektrolyse	14
	5. Technischer Aufbau der Elektrolysezelle	16
	6. Gasreinigungsanlage	16
	7. Elektrolyse	18
	8. Stromausbeute	20
	9. Praktische Erfahrungen an der Elektrolysezelle	21
II	1. Darstellung des Tetrafluorhydrazins	25
	2. Kontinuierliche Tetrafluorhydrazinsynthese	27
	3. Reaktionen des Tetrafluorhydrazins	32
	4. Reaktionen mit S_2F_2	32
III	1. Trifluoramin und Kohlenstoff	34
	2. Reaktionsablauf	40
IV	1. Fluorierung von Chlorcyan mit Trifluoramin	42
	2. Reinigung	48
	3. Perfluorazomethan, Cis - trans Isomerie	49
	4. Reaktionsmechanismus	51
C	Zusammenfassung	52
	Literaturangaben	53
	Lebenslauf	

A Einleitung

Die heute bekannten Stickstoff-Fluorverbindungen sind: das Trifluoramin NF_3, das Tetrafluorhydrazin N_2F_4, das Difluordiazin N_2F_2 und das Fluorazid N_3F. Als erstes wurde das NF_3 von O. RUFF et al[1] durch Schmelzflußelektrolyse von Ammoniumhydrogenfluorid NH_4F. HF in einer Kupferzelle mit Kohle-Anode dargestellt und auch weitgehend untersucht[2) 3)].

Auch die Fluorierung von Ammoniak mit elementarem Fluor liefert NF_3, so lange Fluor im Überschuß vorhanden ist[4)]. S.J. MORROW et al[5) 6)] konnten die Ausbeuten und Versuchsbedingungen wesentlich verbessern. Fluor und Difluordiazin liefern ebenfalls NF_3[7)]. Die Elektrolyse von Pyridin und Anilin in wasserfreier Flußsäure ergibt NF_3 nach J.H. SIMONS[8)] oder die Elektrofluorierung von Harnstoff[9)]. Reaktionen wie: F_2O + NOF und Umsatz von N_3F mit F_2O ergeben NF_3[10) 11) 12)].

Leitet man mit Stickstoff verdünntes Fluor über Natriumamid, $NaNH_2$, erhält man Trifluoramin[13) 14)].

Obwohl das Verhalten von Stickstofftrifluorid schwachen Reduktionsmitteln gegenüber untersucht worden ist[15)], gelang 1958 die Darstellung von Tetrafluorhydrazin[16) 17)].

R.D. DRESDNER et al geben ein Verfahren zur Darstellung von N_2F_4 mit Quecksilber an, das bei 320° C arbeitet[18)]. F.A. JOHNSON wurde ein Verfahren patentiert, das Kohlenstoff als Reduktionsmittel verwendet[19)]. Das Hauptproblem ist die Trennung der höheren Kohlenstoff-Fluoride vom Tetrafluorhydrazin[20)].

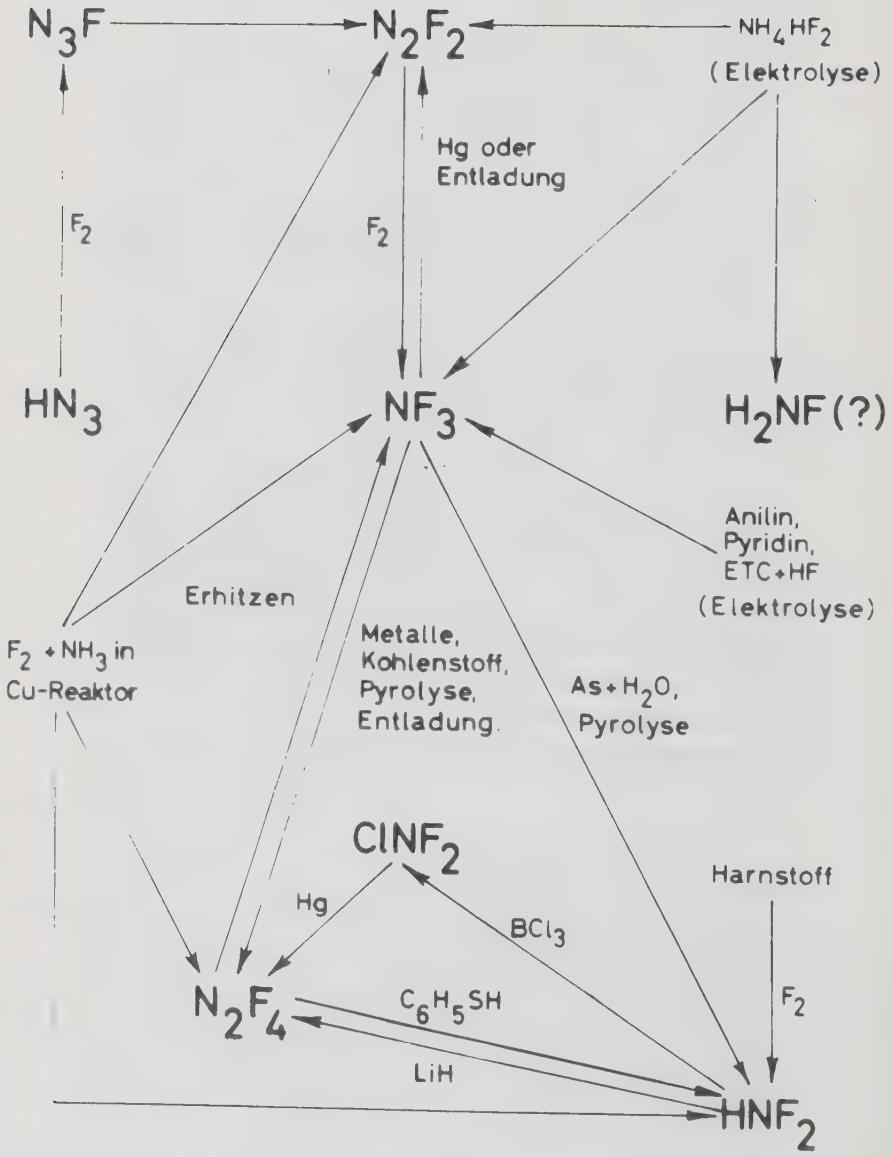
Hohe Ausbeuten wurden bei der Umsetzung von Stick-

stofftrifluorid bei ca. 4 Torr an Quecksilberelektroden erzielt. Der präparative Umsatz ist jedoch sehr gering[21].

Difluordiazin wurde durch thermische Zersetzung von Fluorazid[7] oder bei der Fluorierung von Ammoniak erhalten[6]. Auch Elektrofluorierung von Harnstoff liefert Difluordiazin[9].

Das letzte der binären Stickstoff-Fluoride ist das N_3F, dargestellt durch Überleiten von Fluor, verdünnt mit Stickstoff, über Stickstoffwasserstoffsäure[7]. Wesentlich bessere Ausbeuten erhält man durch Überleiten von Fluor über Natriumazid in einer Drehofenanordnung und nachgeschalteter Zersetzung zum Difluordiazin in einer Kupferschlange bei erhöhter Temperatur[23].

Bei einer Anzahl weiterer Stickstoff-Fluoride tritt als drittes Element Wasserstoff, Chlor oder Sauerstoff auf; über diese ternären Stickstoff-Fluoride zu berichten, geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus. Hauptsächlich sind Reaktionen des Stickstofftrifluorids und des NF_2 - Radikals von Interesse. Um den genetischen Zusammenhang besser aufzeigen zu können, sind auch diese Verbindungen im Diagramm mit aufgeführt.


N_3F
N_2F_2
NH_4HF_2
(Elektrolyse)
Hg oder
Entladung
F_2
F_2
HN_3
NF_3
$H_2NF(?)$
Anilin,
Pyridin,
ETC+HF
(Elektrolyse)
Erhitzen
$F_2 + NH_3$ in
Cu-Reaktor
Metalle,
Kohlenstoff,
Pyrolyse,
Entladung.
$As + H_2O$,
Pyrolyse
$ClNF_2$
Harnstoff
Hg
BCl_3
N_2F_4
C_6H_5SH
F_2
LiH
HNF_2

B Hauptteil

I 1. Über die Darstellung des Trifluoramins NF_3.

Um Stickstoff-Fluoramin als Ausgangsverbindung für Fluorierungen oder Mittel zur Einführung von NF_2 - Gruppen zu benutzen, mußte eine präparativ gute Methode zu seiner Darstellung gefunden werden.

RUFF und HANKE gaben 1931[4] eine Methode zur Darstellung von NF_3 an, und zwar die Fluorierung von Ammoniak mit elementarem Fluor. Hatten RUFF und HANKE ein T - förmiges Kupferrohr benutzt, bei dem von den beiden T - Stücken Ammoniak und Fluor eingeleitet wurden, so verwandten MORROW und PERRY[5) 6)] ein Rohr, in dem entsprechend der Skizze Ammoniak und Fluor in feinen Strahlen in einem Kupferrohr zusammengeführt wurden. Kupferspäne wurden in sehr feiner Qualität als Katalysator verwandt.

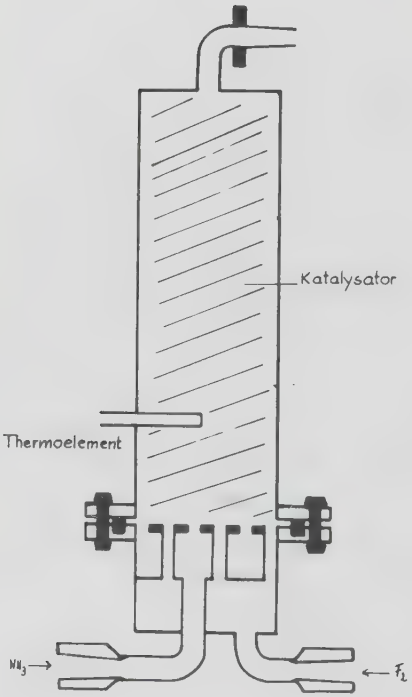
Als Reaktionsgleichung geben RUFF und HANKE, wie MORROW und PERRY an:

$$3\ F_2 + NH_3 - NF_3 + 3HF$$

Dabei reagiert der Fluorwasserstoff mit NH_3 zu Ammoniumfluorid weiter, das leicht die Ausgänge verstopft und zu Störungen im Betrieb führt. Die Strömungsverhältnisse wurden mit Hilfe von Blasenzählern, die vorher mit Gasuhren eingestellt wurden, geregelt. Dadurch sind die Zahlenwerte nur Verhältnisangaben, da die Genauigkeit der Ablesung sehr zu wünschen übrig läßt.

Die exotherme Reaktion führt bei Anwendung eines Fluorüberschusses zur Bildung von NF_3, N_2 und NH_4F. Ist Ammoniak im Überschuß vorhanden, so entstehen

neben den obigen Verbindungen auch N_2F_4, N_2F_2 und NHF_2.



Schnitt durch den NH_3-F_2-Reaktor

In beiden Fällen besteht die Hauptreaktion in der Bildung von N_2 und Ammoniumfluorid, da das gebildete HF mit Ammoniak weiter zu NH_4F reagiert.

Um die katalytische Wirkung des Kupfers möglichst weitgehend zu erhöhen, wurde versucht, an Stelle der Kupferspäne äußerst feine Kupferwolle oder Kupferstaub auf Kupfernetzen in den Reaktionsraum zu bringen. Ziel der Katalyse war die Ausbeute an NF_3 möglichst zu steigern.

I 2. Beschreibung der Versuchsanordnung

Das mit Stickstoff verdünnte Fluor durchströmte einen Quarzblasenzähler, in dem sich Hostaflonöl der Viskosität 10 befand, dann gelangte das Gasgemisch in den Kupferreaktor. Durch ein zweites Einleitungsrohr strömte Ammoniak in den Reaktionsraum, nachdem er einen Blasenzähler mit Paraffinöl passiert hatte. Getrocknet wurde der Ammoniak in einem Trockenturm, der mit Kaliumhydroxid gefüllt war. Die einzelnen Einleitungsrohre sind im Reaktionsraum ähnlich angeordnet, wie in einem geräuscharmen Gasgebläse. Auf das Reaktionsgefäß folgend waren Quarzfallen geschaltet, die erste auf - 80° C, die zweite und dritte auf - 185° C gehalten.

I 3. Durchführung der Versuche und Ergebnisse

In der folgenden Tabelle sind die Mischungsverhältnisse und Formen des Katalysators aufgezeigt.

	Verhältnis von F_2 zu NH_3	Form des Katalysators	Ausbeute an NF_3
1)	1 : 2	Kupferspäne	-
2)	1 : 1	"	Spuren
3)	1 : 1	Kupferwolle	-
4)	1 : 1	"	Spuren
5)	2 : 1	Kupferw.,Späne,Pulver	"
6)	2 : 1	-	1 %
7)	1,5 : 1	Kupferwolle	2 %
8)	3 : 2	-	Spuren
9)	3 : 2	Kupferwolle	-
10)	3 : 2	"	3 %
11)	1,5 : 1	-	4 %
12)	1,5 : 1	Kupferwolle	5 %
13)	2 : 1	-	-
14)	2 : 1	Kupferspäne	Spuren
15)	2 : 1	-	-
16)	3 : 1	-	1 %

Je Versuch wurden etwa 30 ml vorgereinigtes Fluor in flüssiger Form angewandt, aus Quarzfallen heraus verdampft und dann durch ein Nickelrohr geleitet, das in einem Ofen auf 300° C gehalten wurde. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß das Fluor aus der Zelle, aus dem bei - 180° C mit flüssigem Sauerstoff die Fluoroxide entfernt wurden und welches anschließend mit frischer, flüssiger Luft oder flüssigem Stickstoff kondensiert worden war, sich erstaunlich reaktionsträge verhielt. Nach Passieren des Ofens zeigt das Fluor diese Eigenschaft nicht mehr, sondern verhält sich wie Fluor, das der Zelle bei 120° C entströmt. Den apparativen Mehraufwand bedingt der Gehalt an Fluoroxiden und die Möglichkeit, einen gleichmäßigeren Fluorstrom zu erzeugen, der zudem bequem mit Stickstoff zu mischen ist, zum anderen, den Fluorstrom weit über den Durchsatz der Zelle zu gestalten. Entsprechend den mechanischen Abmessungen der Fluorzelle hat diese eine Leistungsgrenze, die man nicht ohne weiteres überschreiten kann.

Wurde das Fluor einer Bombe entnommen, konnte man sich das Durchleiten durch den Ofen ersparen. Aus Gründen des besseren Vergleichs wurde jedoch auch dieses Fluor durch die gleiche Anordnung geleitet. Es ist deshalb nicht vermerkt, woher das Fluor im einzelnen stammt.

Bei den Versuchen der Ammoniakverbrennung konnten maximal etwa 2 - 5 % NF_3, bezogen auf eingesetztes Fluor, gewonnen werden, das entspricht etwa 1 - 1,8 g NF_3 pro Versuch und pro Tag, da die übrige Zeit bei der Fluordarstellung gebraucht wird. Für einen Strömungsversuch wurden aber, wie sich später zeigte, etwa 10 g NF_3 benötigt. Damit schied diese Art der NF_3 - Darstellung für die gestellten Aufgaben aus.

Weiterhin konnte kein direkter Zusammenhang zwischen Ausbeuteprozenten und Verteilungsgrad des Kupfers gefunden werden. Vielmehr scheint es einen Zusammenhang bei den Mischungsverhältnissen zu geben. Dieser Zusammenhang war aber bei den ungenauen Meßmethoden für das Fluor nicht herauszuarbeiten.

Versuche mit Ammoniak im Überschuß lieferten keine Stickstoffverbindungen.

Damit ist die Verbrennung von Ammoniak mit Fluor eine Möglichkeit zur Darstellung von Stickstofftrifluoramin, die für präparative Zwecke jedoch ohne Bedeutung ist. Gleichfalls erfordert das gebildete NF_3 eine gründliche Reinigung, da es noch große Mengen an NOF, SiF_4, CF_4, N_2O, SOF_2 und SO_2F_2 enthält; die letzten beiden Gase stammen aus Verunreinigungen des Kaliumfluorids mit Sulfaten.

I 4. Darstellung von Stickstofftrifluorid mit Hilfe der Schmelzflußelektrolyse

Entsprechend den Angaben aus BRAUER'S Handbuch der präparativen Chemie[24], wurde in einer kleinen Fluorzelle aus Kupfer mit Kupferglocke die Nickelanode entfernt, sie erzeugt laut Literaturangaben nur Stickstoff und an ihre Stelle eine Anode aus Aecheson - Graphit installiert.

Als Elektrolyt wurde Ammoniumhydrogenfluorid bei 100° C getrocknet und dann in die Zelle gefüllt. Mit einem kleinen Gleichrichter, der den Gleichstrom aus Einphasenwechselstrom und einer Graetzschaltung der Gleichrichterplatten erzeugte, wurde nun bei 130° C elektrolysiert. Die Temperatur wurde mit Hilfe eines Ölbades und eines Kontaktthermometers mit Relais konstant gehalten.

Nach einer Woche war das Wasser vollständig aus dem Elektrolyten entfernt, und es wurde mit einer Stromstärke von 4 - 6 Ampère und einer Spannung von 8 - 10 Volt über der Zelle elektrolysiert.

Der Abgang der Zelle lief durch eine eiserne Kühlfalle, die in einem Temperaturbad von - 80° C stand, um Fluorwasserstoff zurückzuhalten. Die stark HF - haltigen Anfangsprodukte bestanden in der Hauptsache aus Stickoxiden und lieferten sämtliche Farben in den nachgeschalteten Fallen. Selbst nach 14 Tagen war in den Quarzfallen noch kein NF_3 zu erkennen, obwohl nach BRAUER, nach Rückgang des Stickoxidanfalls, das NF_3 hätte entstehen müssen.

Daraufhin wurde die Anode ausgebaut und andere Kohlesorten verwandt. Reiner Graphit, amerikanischer Graphit, Grieskohle und Aechesonkohlen verschiedener Hersteller.

Doch war in all diesen Fällen kein Erfolg zu verzeichnen.

Es fanden ständig kleine Explosionen im Anodenraum statt, die ohne Schaden von der Zelle überstanden wurden, bis eine sehr heftige Explosion den Zellendeckel und Boden gleichzeitig löste, so daß der Elektrolyt auslief.

In der Zwischenzeit wurde von H. SCHRODER[25] privat über eine NF_3 - Zelle im Labormaßstab mitgeteilt, die aus Eisen besteht und eine Nickelanode und Eisenkathode trägt.

Nachdem in Zusammenarbeit mit der Werkstatt über diese nachgebaute Zelle verfügt werden konnte, wurde sofort Ammoniumbifluorid getrocknet, in ähnlicher Weise wie bei der kleinen Fluorzelle eingefüllt und mit der Elektrolyse begonnen.

Anfangs war der Stromdurchgang sehr hoch, sank dann aber im Laufe von Tagen auf 0, und es war trotz richtiger Polung kein Stromdurchgang mehr zu erreichen.

Daraufhin wurde die Zelle geöffnet, und es zeigte sich, daß überhaupt keine Schmelze mehr vorhanden war, sondern eine feste Salzmasse. Selbst bei 200° C schmolz dieses Salz nicht mehr. Die sonst farblose Schmelze war grau bis gelb verfärbt und enthielt große Mengen Eisen. Auch an den Gefäßrändern waren schlackenähnliche Ringe, obwohl das Gefäß nicht als Kathode (oder vielleicht Anode) geschaltet gewesen war.

Selbst die Wasserlöslichkeit des Elektrolyten war sehr gering, und es bereitete große Mühe, das Salz aus der Zelle zu entfernen.

Das führte zu dem Schluß, daß ein Teil des Ammoniaks in der Schmelze durch Eisen ersetzt worden war und dadurch der Stromdurchgang auf Grund eines festen Elektrolyten nicht möglich war.

Ob sich nun in der Zelle nach dem Schmelzen ein Po-

tential zwischen der Nickelanode und dem Eisen ergeben hat, auf Grund dessen das Eisen in Lösung ging, bzw. wie es zu dem Ersatz des NH_4^+ durch Fe^{++} kommen konnte, wurde nicht untersucht.

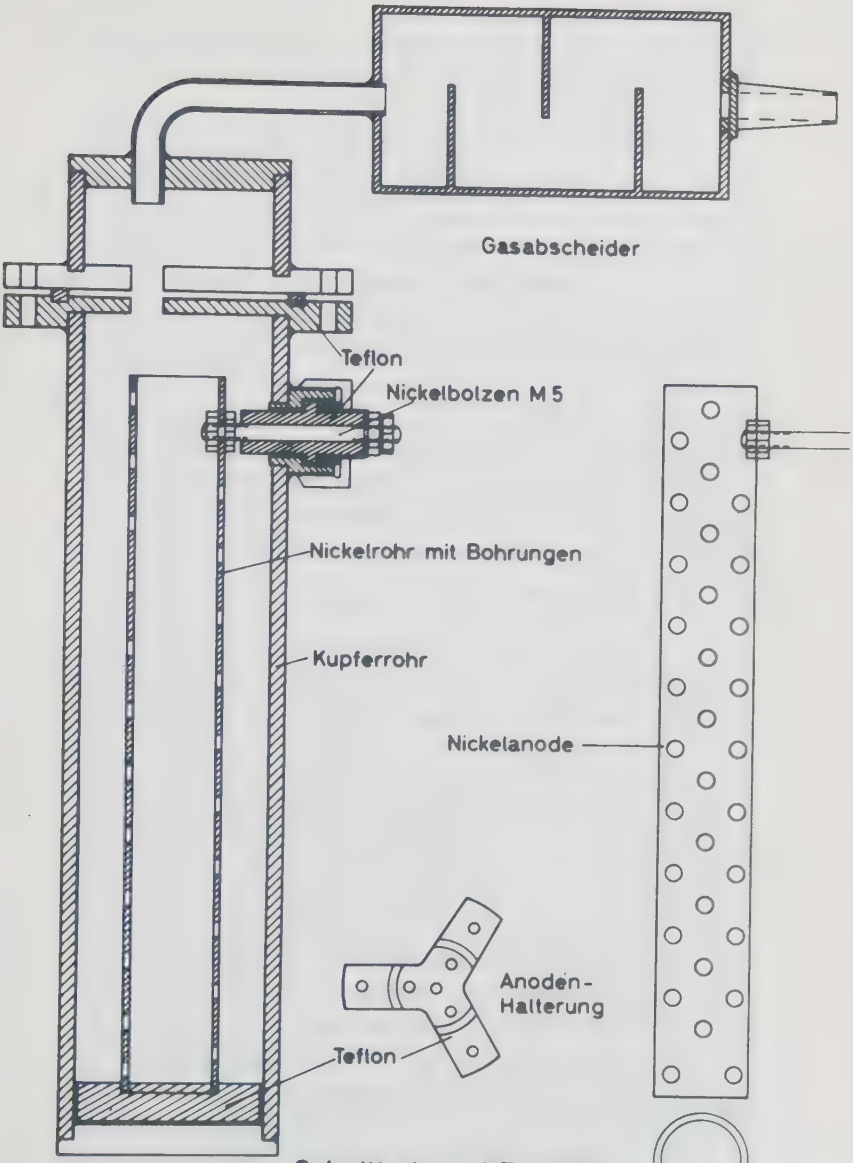
Da man beim Bau von Fluorzellen gute Erfahrungen mit Kupfergefäßen gemacht hatte, wurde die gleiche Zelle nun in Kupfer ausgeführt.

I 5. Technischer Aufbau der Elektrolysezelle

Die zylinderförmige aus 5 mm starkem Kupferrohr gefertigte Zelle besteht aus dem eigentlichen Elektrolysegefäß A, auf das abgedichtet durch einen Teflonring der Abzugdeckel B geschraubt wird, in den ein Gasableitungsrohr aus Kupfer eingelötet ist. A wird als Kathode geschaltet. Durch A wird seitlich ein 5 mm dicker Nickelstab als Stromzuleitung für die Anode eingeführt, der mit Teflon gegen die Kathode isoliert und gasdicht eingepaßt ist. An diesem Nikkelstab ist die Anode befestigt, die aus einem 50 mm starken Nickelrohr von 4 mm Wandstärke besteht. Sie ist mit Löchern von 10 mm Durchmesser versehen, damit die Schmelze genügend zirkulieren kann und am Boden von A mit einem Teflonkreuz verankert und damit gleichzeitig gegen A als Kathode isoliert. Eine Heizplatte in Verbindung mit einem Relais und einem Kontaktthermometer, das seitlich an A 10 cm über dem Boden befestigt ist, hält die Zelle auf der Elektrolysetemperatur von 130° C.

I 6. Gasreinigungsanlage

Auf das Gasaustrittsrohr folgt die Gasreinigungsanlage. Dazu gehört ein eiserner Ammoniumfluorid - Abscheider, da NH_4F bei Temperaturen oberhalb 100° C bereits merklich flüchtig ist, ein mit geglühtem, ge-



Schnitt einer NF_3-Zelle

körnten Natriumfluorid zur HF - Absorption gefüllter Kupferturm und ein Glasturm, in dem sich Braunstein, Kaliumpermanganat und Natriumperoxid zur Entfernung oxidierbarer Nebenprodukte befinden.

Das durch die Reinigungsanlage gelaufene Gasgemisch wird in einer mit flüssiger Luft gekühlten Quarzfalle aufgefangen; der ebenfalls bei der Elektrolyse entstandene Wasserstoff entweicht. Das so gewonnene Rohtrifluoramin wird in einfachen Wassergasometern aufbewahrt. Zu diesem Zweck wird es in der Auffangfalle verdampft und drückt durch seinen Eigendruck das Wasser aus den etwa 60 ltr. fassenden Behältern heraus. Von dort ist das Gas jederzeit zu entnehmen, es sei denn, man zieht es vor, NF_3 auf Stahlflaschen zu ziehen; doch stehen in einem Institut kaum die entsprechenden Pumpen zur Verfügung. Kondensation kommt nur bei kleinen Bomben in Betracht.

I 7. Elektrolyse

Etwa 5 kg Ammoniumhydrogenfluorid (chemisch rein) werden im Trockenschrank mindestens 3 Tage auf 105° C erhitzt und anschließend in dem auf 130° C gehaltenen Elektrolysegefäß A geschmolzen. Mit Hilfe einer Waage wird dann sofort in die Schmelze soviel trokkener Fluorwasserstoff eingeleitet, bis das Verhältnis

$$NH_3 : HF = 1 : 2{,}8$$

erreicht ist. Hierauf wird das Gefäß A mit dem Deckel B verschlossen und mit einer Spannung von 5,7 - 5,9 Volt elektrolysiert. Bei Beginn der Elektrolyse schwankt die Stromstärke zwischen 35 und 45 Ampère. Nach einigen Stunden sinkt sie auf 0 ab, um dann wieder zu steigen. Hat sie 12 - 18 Ampère erreicht, wird schon NF_3 gebildet. Manchmal dauert es auch länger bis NF_3 auftritt; dieses hängt ganz vom Feuchtigkeitsgehalt der Ausgangsmaterialien ab[8) 9)]. Geht man mit der Betriebsspannung höher als 5,9 Volt, bil-

det sich an der Anode Fluor, das mit dem entstandenen Wasserstoff unter knatterndem Geräusch reagiert. Zuerst kondensiert in der mit flüssiger Luft gekühlten Falle ein weißer Feststoff, der aus Stickoxiden und Ozon besteht, die von Zeit zu Zeit verflüchtigt werden. Kondensiert in der Falle eine farblose Flüssigkeit, dann hat die NF_3 - Entwicklung begonnen. Neben dem flüssigen Produkt wird in der Falle noch eine geringe Menge eines weißen Feststoffes beobachtet, der aus N_2O und denjenigen Stickstoff-Fluoriden besteht, die die Reinigungsanlage noch unzersetzt passiert haben.

Das so gewonnene Roh-NF_3 kann in einem Gasometer über Wasser aufbewahrt werden, wodurch die letzten Reste hydrolysierbarer Fremdgase entfernt werden und ein großer Teil des N_2O gelöst wird. Zur weiteren Reinigung wird NF_3 durch eine Reihe von Waschflaschen und U-Röhren geleitet. Zur Befreiung von oxidierenden Bestandteilen wird Kaliumjodid verwendet. Das entstehende Jod wurde mit Natriumthiosulfat gebunden. Zu diesem Zweck wurde ein U-Rohr halb mit festem Kaliumjodid, halb mit festem Natriumthiosulfat gefüllt.

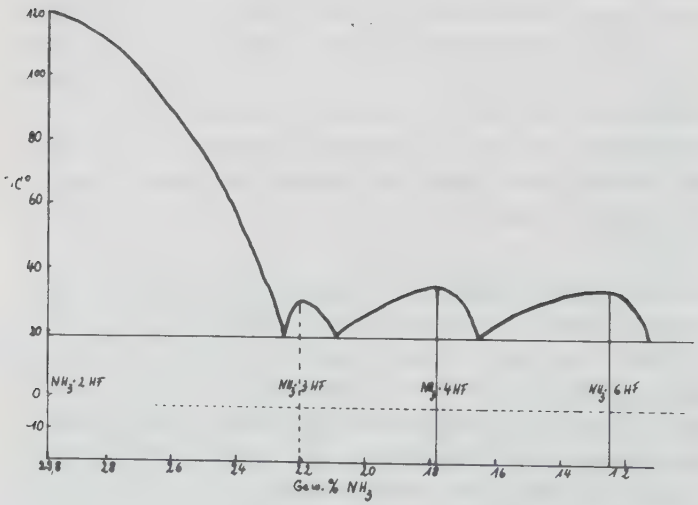
Um die festen Substanzen gasdurchlässig zu halten, werden sie mit etwas Silikagel gemischt. Auf das U-Rohr folgt eine Waschflasche mit hochkonzentrierter Kaliumjodidlösung, auf diese eine mit einer halbkonzentrierten Lösung von Natriumthiosulfat. Daran schließen sich Trockenrohre an, die je mit festem KOH, $CaCl_2$ und P_2O_5 gefüllt sind. Diese sind mit 3 Kondensationsfallen verbunden. Die erste (- 78° C) hält letzte Reste Wasser, Fluorwasserstoff oder sonstige leicht kondensierbare Verunreinigungen zurück. Die zweite Kühlfalle steht in flüssigem Sauerstoff. In ihr kondensieren alle Produkte außer

Wasserstoff. Die dritte Falle mit - 78° C dient als Feuchtigkeitsabschluß nach außen.

I 8. Stromausbeute

Um einen möglichst hohen Umsatz des angewendeten Stromes zu erzielen, ist eine genaue Kenntnis der Temperatur - Grenzlinien des Systems NH_3 - HF in dem entsprechenden Konsistenz - Gebiet erforderlich. Das Teildiagramm des Systems NH_3 - HF beweist die Bildung der Verbindung

NH_3 - 4HF (17,7 % NH_3) und NH_3 - 6HF (12,4 % NH_3). Die Verbindung NH_3 - 3 HF konnte bislang noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.



Die Eutektika der in der Literatur[15] untersuchten Mischungen liegen bei 16,6 % - 21 % und 22,5 % NH_3. Ihre Temperaturen liegen sehr nahe beieinander, der calorische Effekt, der in der Figur durch die bei -3

eingezeichneten Grade wiedergegeben wird, liegt im Bereich der festen Phase und deutet auf eine Umwandlungstemperatur hin. Schmelztemperatur der reinen Verbindung

$$NH_3 \cdot 2HF \; (29{,}8 \; \% \; NH_3)$$

ist $124{,}6^\circ$ C $\pm$ $0{,}3^\circ$ C[25].

Für die elektrolytische Gewinnung der NF - Verbindungen besonders geeignet ist somit der Konzentrationsbereich von $NH_3 \cdot 2HF$ und $NH_3 \cdot 3HF$, da hier bei der niedrigsten Schmelztemperatur die höchsten Konzentrationen an NH_3 erreicht werden. Dabei ist zu bemerken, daß die Entstehung von NF_3 erst bei einem Verhältnis von NH_3 zu HF wie 1 : 2,2 einsetzt. Der praktische verwendete Bereich wird nie höher als $NH_3(HF)_{2,8}$ getrieben, was leicht mit einer Waage zu kontrollieren ist.

Die angegebene mittlere Stromausbeute braucht nicht bei der ersten Zellenfüllung den Durchschnittswert zu erreichen. Als guter Durchschnittswert gilt die Bildung von 55 g NF_3 in 9 Stunden. Das entspricht einem 3/4 Mol NF_3, entstanden durch die Stromarbeit von 165 Ampèrestunden. Damit beträgt die Stromausbeute 70 %.

I 9. Praktische Erfahrungen an der Elektrolysezelle

Als Gleichstromquelle für die Elektrolysezelle werden regelbare Drehstrom - Transformatoren mit nachgeschalteten Gleichrichtern verwandt. Sie sind ausgelegt für eine Leistung von 2500 VA, bei einer Höchstspannung von 50 Volt.

Eine Siebkette ist nicht nachgeschaltet, da sie den Gleichrichter bei der hohen Leistung zu teuer machen würde.

Durch das Gleichrichten werden die negativen Phasen-

stücke des verketteten Drehstroms nach oben gekippt, und es entsteht ein Gleichstrom mit einer Restwelligkeit von ≈ 10 %.

Da unterhalb einer Spannung von 5,3 Volt die Bildung von NF_3 nicht mehr beobachtet wird, fallen die entsprechenden Stromspannungsstücke für die Bildung von NF_3 aus, und die Ausbeute sinkt.

Würde man daher den Gleichstrom einer Batterie entnehmen, müßte die Ausbeute an NF_3, vorausgesetzt die verwandten Zellen stehen unter ganz gleichen Bedingungen, eine höhere Ausbeute liefern.

Dieser Versuch wurde ausgeführt und lieferte 80 % Ausbeute.

Besonders stark sinkt die Stromausbeute bei Verwendung von Gleichstrom aus Einphasenwechselstromgeräten. Hier ist die Welligkeit des Gleichstroms wesentlich größer, und der kleinere Teil des Gleichstroms wird zur Bildung von NF_3 verwandt, da die Spannungsspitze nicht höher als 5,9 Volt sein darf.

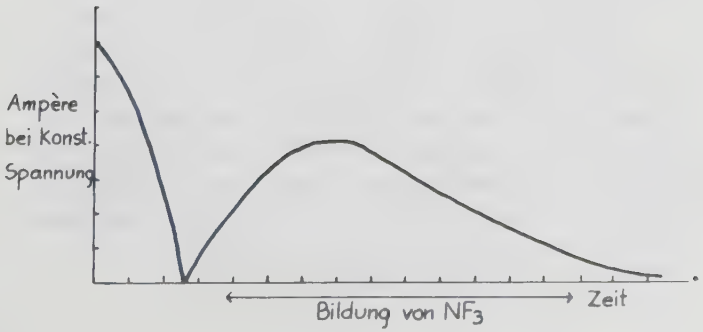
Um auch das zu belegen, wurde wie oben ein entsprechender Gleichrichter, wie er zur Erzeugung bei den Fluorzellen verwandt wird, an der NF_3 - Zelle benutzt. Die Ausbeute sank auf 20 % herab.

In dem Maße wie NF_3 aus der Zelle entnommen wird, verarmt der Elektrolyt an HF, da Stickstoff zu Fluor wie 1 : 3 entweicht, während im Elektrolyten ein Verhältnis von höchstens 1 : 2,8 vorliegt. Es wird also nach einer gewissen Zeit das Verhältnis 1 : 2,2 unterschritten, und damit hört die Produktion auf. Öffnet man die Zelle, so sind gut 2/3 des Elektrolyten verbraucht worden. Meist ist dieser dann durch gebildetes Nickelfluorid stark verunreinigt, so daß es am einfachsten ist, den Rest der Schmelze auszugießen, die Zelle zu reinigen und völlig neu zu fül-

len. Erscheint das Salz noch sauber genug, so reicht ein Nachladen mit HF. Das muß nach freiem Ermessen geschehen, es sei, man führt eine Analyse der Schmelze durch, um das NH_3/HF - Verhältnis zu ermitteln.

Beim ersten Anfahren der Zelle stellt sich, wie gesagt, ein Strom von etwa 35 - 45 Ampère ein. Dieser Strom geht in einer bestimmten Zeit bis gegen 0 zurück, um dann langsam wieder anzusteigen. Erreicht der Strom 5 - 6 Ampère, entsteht das erste Trifluoramin, stark verunreinigt mit Ozon, Nitrosylfluorid und Stickoxiden. Der Strom erreicht als zweiten Höhepunkt dann etwa 25 Amp., um dann langsam aber stetig abzufallen, so wie die Zelle sich erschöpft und dadurch den Widerstand selbst erhöht, als auch durch Verringern des HF - Anteils in der Schmelze.

Das Maximum der Stromausbeute liegt bei diesem zweiten Maximum des Stromdurchgangs, ob beide Maxima einander decken, wurde nicht untersucht. Ebenfalls war nicht von Interesse, welche Vorgänge sich auf den Elektroden abspielen, denn der skizzierte Stromvorgang spielt sich jeden Morgen nach dem Anschalten erneut ab, wenn auch im Verlauf einer halben bis ganzen Stunde und ohne Absinken auf 0 Amp. Wurde die Zelle frisch beschickt, kann sich dieser Vorgang über mehrere Tage hinziehen.



Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang auch der Bildungsverlauf von NF_3 nach O. RUFF und L. STAUB[2].

$$2F + NH_4F \cdot HF \rightarrow NH_2F + 3HF$$
$$4F + NH_4F \cdot HF \rightarrow NHF_2 + 4HF$$
$$NH_2F + NHF_2 \rightarrow NF_3 + NH_3$$

Bei der Darstellung von NF_3 an Kohleanoden mag der Vorgang in der dargestellten Form ablaufen, da die Spannung höher als die Abscheidungsspannung des Fluors ist. Bei Verwendung einer Nickelanode tritt aber entsprechend der niedrigeren Abscheidungsspannung kein freies oder in statu nascendi befindliches Fluor auf.

Sicher erleichtert das Nickel katalytisch den Ablauf der Ammoniumfluorierung; dieses geht schon aus einer Leistungsbetrachtung des Elektrizitätsverbrauches hervor. Läßt man bei der Kohleanode und der Nickelanode die Ströme gleich, so sind die Bildungsspannungen bei der Kohle rund 9 Volt und beim Nickel nur 5,9 Volt, damit erzeugt die Nickelanode die gleiche Stoffmenge mit 65 % der Leistung der Kohleanode.

II 1. Darstellung des Tetrafluorhydrazins

Nachdem das Problem des Stickstofftrifluoramins gelöst worden war, und es sich gezeigt hatte, daß bei Lagerung über größeren Mengen Wassers die Anteile an Distickstoffoxid weitgehend zu reduzieren waren, konnten mit reinem NF_3 Versuche zur Darstellung von Tetrafluorhydrazin begonnen werden.

COLBURN und KENNEDY[16) 17)] haben 1958 berichtet, bei der thermischen Reaktion von Stickstofftrifluorid mit verschiedenen Metallen, Tetrafluorhydrazin isoliert zu haben. Diesem Prozess liegt eine schwache Reduktion des Stickstofftrifluorids zu Grunde:

$$2NF_3 + 2M \rightarrow N_2F_4 + 2MF$$

Als Reduktionsmittel wurden rostfreier Stahl, Kupfer, Arsen, Antimon und Wismut verwandt.

Um dieser Berichterstattung zu folgen, wurden Kupferspäne von Litzendrähten in kurze Stücke geschnitten, mit Benzol ausgekocht, um Reste von Öl zu beseitigen und anschließend mit Essigsäure von Oxidhäuten befreit und aktiviert. Getrocknet wurde im Vakuum bei 120° C. Die so vorbereiteten Späne wurden in ein ebenfalls gereinigtes Kupferrohr von 120 cm Länge und 3 cm Weite gestopft und in einem 100 cm langen elektrisch beheizten Ofen auf 350° C gebracht. Wegen der guten Wärmeleitfähigkeit des Kupfers wurde der als Schliff ausgeführte Rohraus- und -eingang mit 1 cm starken und 10 cm langen Rohren abgesetzt und gekühlt. Schliffe, die der vollen Temperatur ausgesetzt waren, um das Rohr stopfen zu können, wurden mit einer Mischung von feinem Graphit und Hostaflonöl gedichtet. Das Öl verbrannte zwar teilweise, doch dichtete der verbleibende Graphit vollkommen ab. Der gut vorgeheizte Ofen wird 12 Stunden lang bei 400° C mit

Reinststickstoff gespült, um jeden Rest von organischen Verbindungen zu entfernen. Das in einem 10 ltr. Glaskolben aufbewahrte NF_3 wurde nun mit Wasserdruck vorsichtig durch ein Trockenrohr und einer mit Aceton und Trockeneis auf - 80° C gehaltenen Falle in den Ofen gedrückt. Am Ofenausgang schlossen sich eine Aceton - Trockeneisfalle aus Quarz und zwei Quarzfallen mit Luftkühlung an. Nach kurzer Zeit explodierte der Glaskolben.

Bei der Wiederholung des Versuches wurde der Reinststickstoff erst durch einen Blasenzähler, einen Kupferturm von 190° C, einen Hertolturm und einen Phosphorpentoxidturm geschickt. Weiter wurde für einen Druckausgleich im Vorratsgefäß gesorgt und der letzte Hahn über eine kleine Drahtfernbedienung geöffnet. Der Glashahn wurde bald durch eine Stichflamme zerstört.

Nachdem der Glashahn durch einen Metallhahn ersetzt worden war und der Ofen bei einem Heizstrom von 1,8 Ampère und 180 Volt 365° C erreicht hatte, wurden etwa 2 ltr. NF_3 durch die Ofenanordnung geschickt. Es konnte in den Fallen kein N_2F_4 nachgewiesen werden, sondern nur flüssiges NF_3, von dem etwa 50 % weniger als eingesetzt gefunden wurden.

In der gleichen Anordnung wurden noch eine Reihe von Versuchen durchgeführt, mit dem Erfolg, daß in der Hauptsache nur SiF_4 als neues Produkt gefunden wurde. Das SiF_4 kann aber nur aus sekundärer Reaktion von N_2F_4 mit den Quarzfallen entstanden sein.

Doch konnten auch mit Teflonfallen nur so geringe Mengen an Tetrafluorhydrazin isoliert werden, daß es gerade für eine Infrarot - Aufnahme reichte. Nachdem etwa 12 - 15 ltr. Stickstofftrifluorid durch die Anordnung geleitet worden waren, konnte in keinem Falle mehr Tetrafluorhydrazin erhalten werden.

Das eingesetzte NF_3 wurde unumgesetzt zurückerhalten; es war keine Reaktion mehr eingetreten.

Nach dem Öffnen des Kupferrohres klärten sich die Zusammenhänge sehr schnell. Eine feine, dünne Schicht Kupferfluorid bedeckte die Kupferwolle oberflächlich im ganzen Rohr. Das bedeutet, daß nach Ausbildung einer monomolekularen Schicht von Kupferfluorid die Reaktion in jedem Fall zum Erliegen kommen muß. Das Rohr hätte also mit neuer Kupferwolle gefüllt werden müssen. In Anbetracht des geringen Durchsatzes von wenigen Litern ist das ein sehr aufwendiges Verfahren. Es mußte eine andere Möglichkeit geben, den eigentlichen Reaktionsweg frei von einer Fluoridschicht zu halten, um nicht immer diskontinuierlich zu arbeiten.

II 2. Kontinuierliche Tetrafluorhydrazinsynthese

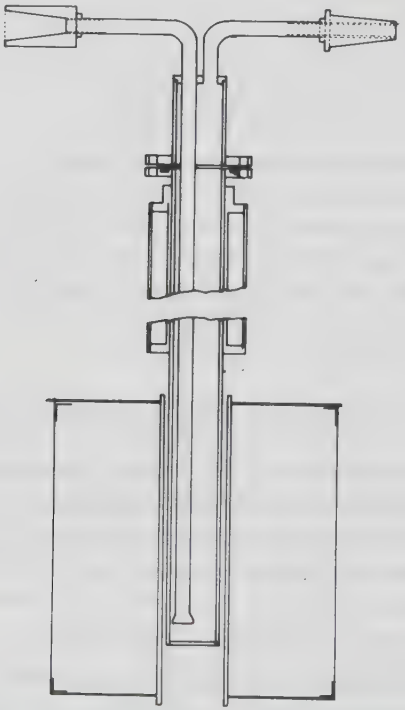
Eine Möglichkeit ergibt sich, wenn das gebildete Fluorid leichter als z. B. das geschmolzene Metall ist und so auf Grund des geringeren spezifischen Gewichtes nach oben schwimmt, wenn man das NF_3 von unten einbläst.

Bei der zweiten Möglichkeit müßte das Fluorid flüchtiger als das eigentliche Reduktionsmittel sein. Das träfe auf Kohlenstoff, Silizium oder Bor zu.

Zunächst galt die Aufmerksamkeit der ersten Möglichkeit, nach einer Vorschrift von R.D. DRESDNER, F.N. TLUMAC und J.A. JOUNG[18].

Das verwendete NF_3 wurde zu diesem Zweck sorgfältig gereinigt, getrocknet und auf kleine Stahlflaschen gezogen. Die Bombe trug ein Nadelventil, mit dem man in Verbindung mit einem Blasenzähler und einem Strömungsmesser den Gasdurchgang und die Gasmenge genau kontrollieren konnte. Als Reduktionsmittel

gibt die Vorschrift Quecksilber an; über Schliffe verbunden konnte das NF_3 aus der Bombe direkt von unten durch den Behälter geleitet werden.



Nickelapparatur mit Ofen

Der Reaktionsraum besteht aus zwei Teilen. Das untere Stück ist aus einem Nickelrohr gefertigt von 25 mm Weite und 40 mm Länge, mit einem eingeschweißten Nickelboden. Das obere Ende trägt einen Flansch mit einer ringförmigen Teflondichtung.

Dicht unter dem Flansch befindet sich ein eingepaßter Messingkühler, durch den Kühlwasser geschickt wird. Der obere Teil trägt am unteren Ende den Gegenflansch und am Kopf den Einlaß, Auslaß und ein Rohr für das

Thermoelement.

Das 6 mm starke Einlaßrohr reicht im verschraubten Zustand bis auf 0,5 cm an den Boden des unteren Teiles heran. Auf dem Rohrende sitzt ein Brausekopf aus Nickel, der das Gas in feine Gasbläschen auflöst, wie bei einer Intensivwaschflasche.

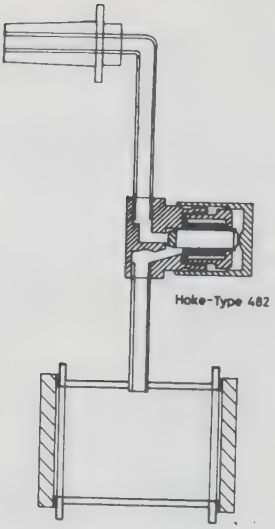
An den Auslaßschliff schließen sich die beiden Fallen mit Luftkühlung an. Geheizt wurde mit Hilfe eines kleinen Ofens, in dem das Rohr bis zum Kühler stand. Ein Regler mit dem Thermoelement aus Nickel/Chromnickel hielt die Temperatur konstant.

Das System wurde mit 715 g Quecksilber gefüllt und mit Reinststickstoff in heißem Zustand mehrere Stunden gespült. Der Druck, um Stickstoff durch die Anordnung zu schicken, beträgt etwa 1/4 Atmosphäre, entsprechend der Höhe des eingefüllten Quecksilbers.

Das Produkt der ersten Falle zeigte nach sofortiger IR-Spektroskopie die Banden von N_2F_4. Geringe Mengen N_2F_2 waren ebenfalls vorhanden. Durch seine Agressivität wurde das Glas der Küvette rasch angegriffen und in sehr kurzer Zeit waren nur noch SiF_4 und NO_2 vorhanden. Um diesem Übelstand abzuhelfen, wurde in Zukunft eine Küvette aus Kupfer mit aufgekitteten Natriumchloridfenstern benutzt.

Bei einem weiteren Versuch mit 10 g NF_3 konnten bei 325° C während 130 Minuten 1,5 ml flüssiges N_2F_4 isoliert werden. In der Falle befand sich nach dem Versuch ein roter, teigiger Brei, nach Eintauchen in ein Kühlbad von - 90° C erfolgte ein Farbumschlag nach blau.

In Folge der erhöhten Temperatur destillierte das nicht umgesetzte Stickstofftrifluorid ab. Durch den Gasraum der Falle ging ein leichter Strom von Reinststickstoff, der den letzten Rest von NF_3 aus dem Gasvolumen der Falle langsam heraustrieb.



mit Halterung für
Perkin-Elmer Jnfracord
Modell 137 E

Nach dieser Operation kühlte ein Luftdewar die Falle wieder auf - 186° C ab. Sie wurde mit einer zweiten, sauberen Quarzfalle zusammengeschlossen und mit einer Hochvakuumanlage leer gesaugt.

Anschließend stand die saubere Falle in einem Luftbad und die Falle mit dem Reaktionsgemisch wieder in dem Kühlbad von - 90° C. Dabei destillierte das Tetrafluorhydrazin in der Luftfalle und hinterließ die blauen Stickoxide, hauptsächlich N_2O_3, N_2O und N_2O_4 in der Falle von - 90° C.

Mit einer ähnlichen Operation destillierte das saubere N_2F_4 in eine kleine Stahlbombe, wo es dann ohne Kühlung aufbewahrt werden konnte. Zweckmäßigerweise blieb diese Bombe der Aufbewahrung von N_2F_4 vorbehalten.

Da die Ausbeuten hinter denen von DRESDNER und TLUMAC zurückblieben, wurde in variabler Menge Zink zu dem Quecksilber gemischt. Dadurch konnte die Reaktionszeit herabgesetzt werden und die Durchsatzmenge erhöht. Außerdem trug die höhere Strömung die gebildeten Produkte schneller aus der heißen und damit instabileren Zone heraus.

Zu einem Ansatz von 750 g Quecksilber wurden 5,3 g Zink gegeben und eine Menge von 6,5 g NF_3 in einer Zeit von 30 Minuten durchgeleitet. Es ergaben sich 1,5 g N_2F_4. Nach Rückwägen des NF_3 ergaben sich 2,5 g nicht umgesetztes Stickstofftrifluoramin. Danach waren 4,0 g Trifluoramin an der Reaktion beteiligt; das entspricht einem Umsatz von 51 % . Die weiteren Versuche ergeben sich aus der Tabelle:

Versuche mit Zink im Quecksilber gelöst

Temp.	Durchsatz an NF_3	Menge N_2F_4	unumges. NF_3
320° C	1,5 g/h	Spuren	wenig
320° C	3 "	0,25 g	"
320° C	5 "	1 g	"
320° C	7,5 "	1 g	"
310° C	9 "	-	-
325° C	10 "	1 g	1/4
320° C	13 "	1,5 g	1/3 ca. 51 %
320° C	15 "	0,5 g	wenig
nur mit Quecksilber			
310° C	6 g/h	Spuren	fast alles
320° C	8 "	1 g	1/4
325° C	10 "	1,5 g	kein
315° C	15,5 "	-	fast alles
320° C	26,6 "	-	alles

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß nach dem einmaligen Erfolg von 51 % Ausbeute meist nur noch Spuren von N_2F_4 hergestellt werden konnten. So ergab sich eine Bestätigung der Angaben von DRESDNER, TLUMAC und JOUNG, doch geben die Autoren auch nur einen einzigen detaillierten Versuch an. Ob in der weiteren Versuchsreihe die Ausbeuten gleich groß sind, ist nicht vermerkt.

Hatte das Zumischen von Zink anfänglich eine gute Ausbeute ergeben, so war in dieser Form eine Wiederholung nicht mehr möglich.

Es hätte sein können, daß sich im Quecksilberkonverter irgend ein Fluorid gebildet hatte, das katalytisch die Reaktion negativ beeinflußte. Aber selbst peinlichste Säuberung des Konverters und Einfüllen frischen, destillierten Quecksilbers änderten nichts an der Tatsache, daß das Tetrafluorhydrazin nicht mehr hergestellt werden konnte. Auch doppelte und dreifache Reinigung des NF_3 brachte keine Änderung.

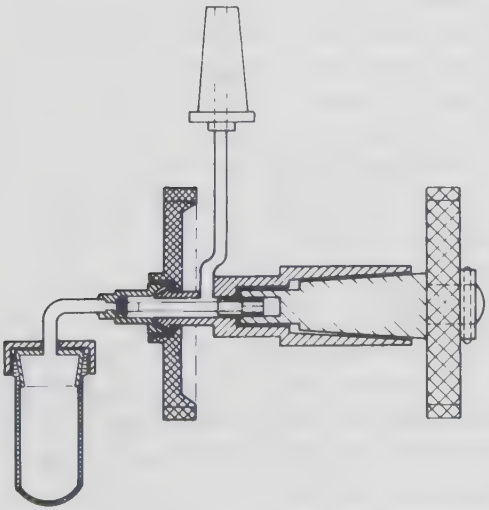
II 3. Reaktionen des Tetrafluorhydrazins

Blieben Anteile von N_2F_4 in den begleitenden Stickoxiden gelöst, so konnte es geschehen, daß beim Erreichen einer Temperatur von etwa - 30 bis - 20° C der Rest von N_2F_4 unter Flammenerscheinung mit dem Quarz zu NO_2 und SiF_4 reagierte. Die eigentliche Verbrennungsflamme war in ihrer Farbe heller als die entsprechenden Flammen von NF_3 bei Explosionen, sie entsprach fast einer Kaliumfärbung.

II 4. Reaktionen mit S_2F_2

Werden etwa molare Mengen von N_2F_4 und S_2F_2[26)] in einer

kleinen Nickelbombe während 24 Stunden bei Raumtemperatur belassen, so bekommt man im IR-Spektrum der Menge an N_2F_4 entsprechende Mengen NF_3 zurück. Gleichfalls ist aus dem S_2F_2 Schwefel entstanden. S_2F_2 tritt hier als Fluorierungsmittel auf, und es wird das stabilere NF_3 gebildet. Um die Beobachtung dahingehend zu erklären, daß das fluorierende Verhalten des S_2F_2 dem des N_2F_2 ähnlich sei, müßte man N_2F_4 und N_2F_2 zusammengeben. Doch wäre bei entsprechender Reaktion nicht sicher, ob das Difluordiazin das Tetrafluorhydrazin oder umgekehrt fluoriert hätte. Zu weiteren Versuchen fehlte die Ausgangsverbindung N_2F_4.



Bombe für Hochvakuum

III 1. Trifluoramin und Kohlenstoff

Um die zweite Möglichkeit, den Reaktionsweg von Fluoriden frei zu halten zu untersuchen, konnte Kohlenstoff verwandt werden. Das gebildete CF_4 ist sehr stabil und um 4000° K flüchtiger als Kohlenstoff.

Anfangs konnte nur ein kurzes Nickelrohr mit gekühlten Schliffen benutzt werden. Die Füllung bestand aus Aktivkohle Katepon F 12 der Firma Degussa. Das Ausheizen dauerte 24 Stunden bei 500° C, wobei Reinststickstoff als Spülgas diente, das aber noch gereinigt wurde, um Reste von Öl - durch die Kompression des Gases oft enthalten - und Reste von Wasser zu entfernen. Bei 400° C wurden 13,2 g NF_3 in 2 Stunden durch die Anordnung geschickt. Dabei muß bemerkt werden, daß die eigentliche Kontaktzeit im Rohr sehr kurz war. Einmal war das Volumen des Rohres nicht groß, zum anderen füllte die Kohle mindestens 9/10 dieses Volumens aus. Daher war es nicht verwunderlich, fast das gesamte Trifluoramin zurückzuerhalten, ohne Bildung von N_2F_4.

Im Anschluß an diesen Versuch strömten weitere 7 g NF_3 in 135 Minuten bei 420° C durch das Nickelrohr und anschließend noch einmal 11,6 g NF_3 in 110 Minuten bei 500° C.

Bei beiden Versuchen resultierten ca. 1 g einer Flüssigkeit, die leicht blau gefärbt war und sehr langsam in flüssiger Luft erstarrte. Gemessen an den zurückerhaltenen Mengen an NF_3, war die Ausbeute gering.

Besonderes Augenmerk lag dabei auf der Ermittlung der günstigsten Temperatur. Anhand der kleinen Tabelle konnte 450° C festgestellt werden.

Katepon F 12

	Temp.	Strömungsgeschw.	NF_3	Rohprodukt
1)	350° C	7,6 g/h	voll zurück	-
2)	400° C	7,6 "	zurück, etwas CF_4	-
3)	420° C	3 "	wenig + CF_4	1 g
4)	430° C	4 "	"	1 g
5)	450° C	3,5 "	"	1,5g
6)	450° C	4,0 "	1/4 zurück + CF_4	2,0g
7)	480° C	6,0 "	- + CF_4	1 g
8)	490° C	6,0 "	- + CF_4	1 g
9)	500° C	6,5 "	- + CF_4	1 g
10)	520° C	8 "	- + CF_4	1/2g

Inzwischen stand ein längeres Rohr von 120 cm, mit einer Weite von 3 cm zur Verfügung. Da es aus Kupfer bestand, mußten die Schliffe sorgfältig gekühlt werden, genau wie bei den Tetrafluorhydrazinversuchen mit Kupferwolle. Die Füllung bestand in diesem Falle, mehr aus Mangel an anderen Kohlen, aus feingeschlagenen Kohlerohren, wie sie für Tammannöfen üblich sind. Eine ausgesiebte Körnung von 2 - 3 mm wurde genommen und das ganze Rohr damit beschickt.

Anheizen des Rohres bei 560° C und Durchschicken eines Reinststickstoffstromes während 24 Stunden.

Entsprechend der gefundenen "optimalen" Temperatur von 450° C, galt diese Temperatur auch für die folgenden Versuche als Richtlinie.

Es ergab sich aber, daß das Trifluoramin fast in jedem Falle unzersetzt zurückerhalten wurde. Erst als eine Gesamtmenge von knapp 100 g NF_3 über einen längeren Zeitraum durch die Kohle geströmt war, setzte eine Reaktion ein.

Von diesem Zeitpunkt an stiegen die Ausbeuten an Rohprodukt stetig an. Gleichzeitig wurden Versuche zur Festlegung der besten Temperatur unternommen. Sie liegt der folgenden Tabelle entsprechend höher als bei Aktivkohle, nämlich bei 500° C.

	Temp.	Strömungsgeschw.	NF_3	Rohprodukt
1)	450° C	6 g/h	zurück	-
2)	470° C	8 "	2F zurück	3 g
3)	470° C	6 "	"	3 g
4)	500° C	6,2 "	wenig, CF_4	12 g
5)	500° C	20 "	wenig zurück, CF_4	16 g
6)	500° C	15 "	-, CF_4	14 g
7)	500° C	12 "	-, CF_4	12 g
8)	510° C	15 "	-, CF_4	10 g
9)	510° C	15 "	-, CF_4	8 g
10)	520° C	10 "	-, CF_4	6 g
11)	520° C	10 "	-, CF_4	5 g

Bei der Untersuchung der entstandenen Verbindungen war eines sicher - es war kein N_2F_4, dagegen konnten in dem zurückgewonnenen NF_3 größere Mengen an CF_4 festgestellt werden.

Eine qualitative Analyse der Verbindungen ergab Kohlenstoff, Stickstoff und Fluor. Bis auf eine hochsiedende Fraktion bestanden die übrigen sämtlich aus Gasen, mit Festpunkten um - 180° C und Siedepunkten von - 40 bis + 30° C. Geringe Mengen N_2O waren ebenfalls vorhanden.

Über einen längeren Zeitraum wurden Versuche bei Temperaturen von 500 - 510° C ausgeführt und die entstandenen Produkte in einer kleinen Bombe gesammelt. Mit der Gesamtmenge von 25 g Rohprodukt wurde eine Fraktionierung in einer Tieftemperatur-

drehbandkolonne versucht.

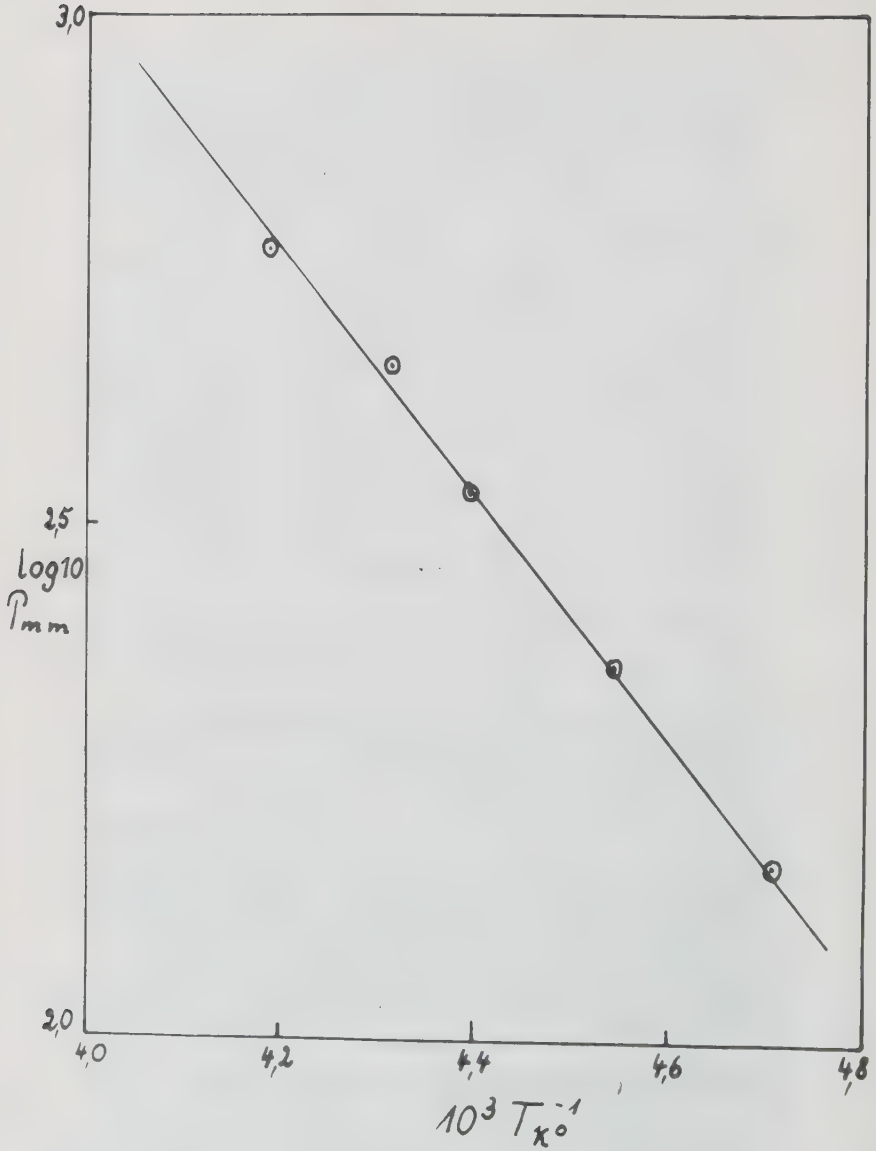
Auf Grund ungünstiger Temperaturbereiche der Drehbandkolonne und dadurch, daß im Auslaufknie nicht die Bildung von Flüssigkeit zustande kam, bildete sich kein Siedegleichgewicht, und es trat keine Trennung der Komponenten ein.

Um eine Fraktionierung der Komponenten zu erreichen, ergab sich die Destillation von Falle zu Falle im Vakuum mit Hilfe von Temperaturbädern. Dieses Verfahren lieferte dann auch eine hinreichende Trennung. Bei einer Fallentemperatur von - 65° C gegen - 130° C wurde eine klare Flüssigkeit mit einem Molekulargewicht von M = 238 (232) erhalten. Da das Spektrum dieser Fraktion keine einheitliche Verbindung erkennen ließ, wurde von - 65° C steigend bis - 100° C jeweils gegen - 180° C destilliert.

Bei einem Temperaturgefälle von - 95° - 100° C gegen - 180° C ergab sich ein Molekulargewicht von M = 167. Durch mehrfache Wiederholung dieser Destillation wurde ein Molekulargewicht von 170 erreicht. Diese Fraktion ergab ein IR-Spektrum, wie es für Perfluoräthylamin beschrieben wird. (M theoretisch 171)

Die geringe Depression läßt sich durch 1 % Verunreinigungen (N_2O) erklären, wie eine gaschromatographische Bestimmung des Destillats ergab. Die Reste an Distickstoffoxid konnten mit einer normalen Vakuumdestillation nicht mehr entfernt werden. Zur Sicherung der Verbindung wurde die Dampfdruck - Kurve aufgenommen.

Steigende Temperatur (°C)	Druck (mm)
- 66,1	155
- 58,7	224
- 49,8	346
- 42,1	524
- 35,4	675



Dampfdruckkurve von Perfluoräthylamin log P gegen $1/_T$

Das Isomere $(CF_3)_2NF$ Perfluordimethylamin konnte nicht nachgewiesen werden. Hier wäre eine Klärung durch Kernmagnetische Resonanz - Spektren nötig gewesen, zumal die Siedepunkte der beiden Isomeren nur 3° C auseinander liegen. (- 34° C; - 37° C)

Die verbleibenden 10 % des Rohproduktes stellten eine ölige, schwerbewegliche Flüssigkeit mit gelblicher Fluoreszenz und einem Siedepunkt von 105° C dar.

Als Molekulargewicht wurde M = 670 gefunden, doch ergab ein Stickstoffgehalt von 0,9 % keinen vernünftigen Anhalt, um welche Verbindung es sich handeln könnte. Für das Flüssigkeitsspektrum (kapillarer Film) konnte ebenfalls kein bekanntes Spektrum gefunden werden, so daß nicht festzustellen war, um welche Verbindung es sich handelt; wahrscheinlich war dieses Produkt noch nicht einheitlich, doch schien eine weitere Bearbeitung des Problems wenig sinnvoll, da ähnliche Produkte bei der Fluorierung von Acetonitril oder Trifluoracetonitril von verschiedenen Autoren erhalten wurden und mit "Stickstoff enthaltendes , polymeres Material" abgetan wurden. Beim Steigern der Temperatur von 470° C auf 510° C war jedoch eine deutliche Zunahme der Ausbeute dieser Fraktion von 5 % auf 10 % zu bemerken.

Ebenfalls in sehr geringer Menge konnte $F_2C = NF$ festgestellt werden. Diese interessante Verbindung konnte jedoch nicht bei jedem Versuch bemerkt werden, so daß sie im einzelnen nicht isoliert wurde. Da es sich beim Perfluoräthylamin um das Hauptprodukt der Umsetzung handelt - es macht 60 % des Rohproduktes aus - kann man für einen Gesamtumsatz, von NF_3 ausgehend, eine Ausbeute von 85 % berechnen. Dabei muß beachtet werden, daß die übrigen 40 % mit C_2NF_7 eingesetzt worden sind, so daß die 85 % Umsatz einen ungefähren Anhalt für das Reaktionsmaß bilden.

III 2. Reaktionsablauf

Sieht man einmal von der langen Anlaufzeit ab; es waren rund 100 g NF_3 nötig um einen Umsatz in Gang zu bringen, so kann man sagen, daß es sich um eine bemerkenswerte Reaktion handelt. Auf Grund der niedrigen Bildungswärme des NF_3 und der leichten Abspaltbarkeit des ersten Fluoratoms, ist die Bildung von CF - Bindungen durchaus verständlich. Doch findet an den gebildeten Fluorkohlenstoffverbindungen gleichzeitig eine Anlagerung von NF- oder besser NF_2-Radikalen statt. In diesem Zusammenhang muß man auch über die Bildung von Äthylgruppen als Hauptprodukt erstaunt sein; Perfluormethylamin konnte nicht gefunden werden.

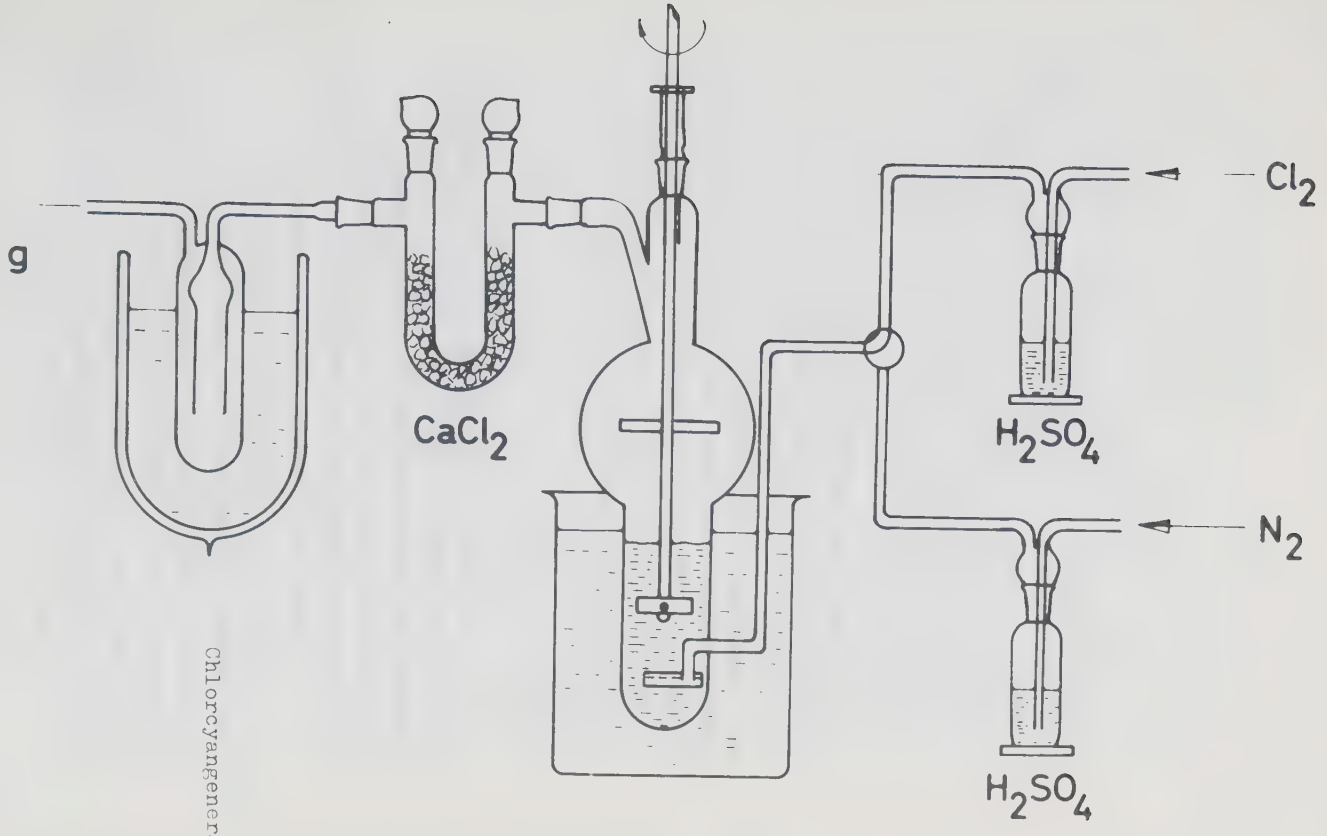
Zur Verwendung kam eine Kohle, die zur Herstellung von Kohlerohren hoch gebrannt worden war. Man kann daher annehmen, daß es sich in der Hauptsache um Graphitkriställchen handelt, und diese können bei einem Abbau C-C-Gruppierungen ergeben.

Im weiteren ist die Bildung von CNF - Verbindungen bei der Reaktion von NF_3 und Perfluorkohlenstoffen bekannt[27) 28)].

In diesem Fall treten damit 2 Reaktionen auf:

1) Bildung von CF - Material, Abbau des Trifluoramins zu NF_2 - Radikalen oder Stickstoff;
2) Bildung von CNF - haltigem Material aus den primär gebildeten Fluorkohlenstoffen im Kontakt mit überschüssigem NF_3 oder NF_2 - Radikalen.

Begünstigt wurde die Bildung der Perfluoramine durch das lange Reaktionsrohr und die damit verbundene lange Kontaktzeit. An Bedeutung gewinnt diese Reaktion in dem Augenblick, sobald man das gewünschte Hauptprodukt aussteuern kann, da dann 2 Reaktionen in einem Arbeitsgang ablaufen können.



Chlorcyangenerator

IV 1. Fluorierung von Chlorcyan mit Trifluoramin

Die Fluorierung von Chlorcyan mit Silberfluorid wurde unabhängig von O. GLEMSER[29] und W.O. FREITAG[30] in Amerika verfolgt. Eine genaue Untersuchung der Wirkung einzelner Fluorierungsmittel gibt G.L. HURST[31]. FREITAG'S Arbeit wurde von H. CRAIG[32] fortgeführt, der auch die entsprechenden Reaktionen mit Bromcyan und Jodcyan studierte. Die Ergebnisse von CRAIG und FREITAG wurden nicht veröffentlicht, sondern nur in den Doktorarbeiten berichtet.

Bei der Umsetzung von Natriumcyanid mit NF_3[33] waren geringe Mengen an Tetrafluorazomethan entstanden. Da das Cyanid bei den hohen Temperaturen leicht verkohlte, die Rohre verstopfte und auch teilweise unübersichtliche Reaktionen lieferte, wurde ein Verfahren gesucht, dem diese Nachteile nicht anhingen. Das Füllen von Rohren mit Stoffen, die sich verbrauchen, bedingt ein diskontinuierliches Verfahren, so daß man bestrebt ist, ein kontinuierliches zu finden.

Dicyan[34] als Ersatz für das Natriumcyanid zu verwenden, war nicht so erfolgversprechend, da bei der Reaktion von NaCN und NF_3 dieses bei niedrigeren Temperaturen entstanden war. Da weiter angenommen werden konnte, daß der erste Fluorierungsschritt über das FCN läuft, war mit dem leicht zu fluorierenden Chlorcyan das Ausgangsmaterial gegeben.

Das Chlorcyan wurde nach der ausgezeichneten Vorschrift von H. SCHRÖDER[35) 36] hergestellt:

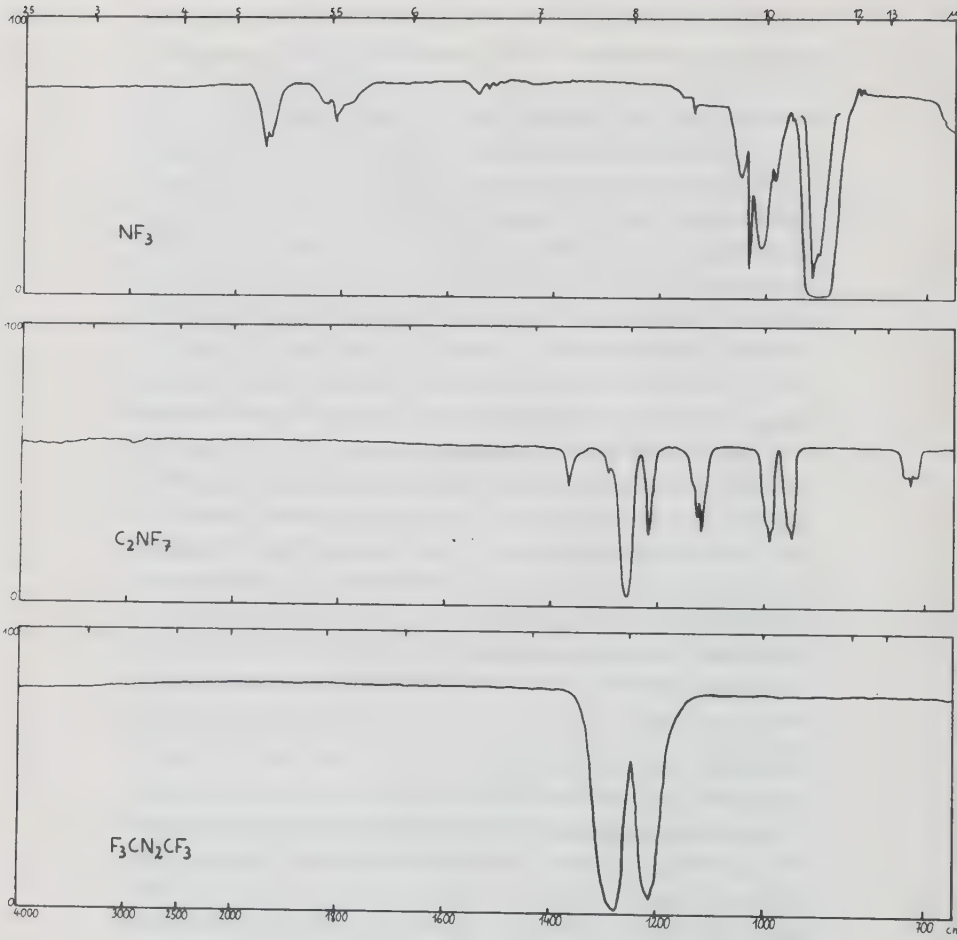
In 200 ml H_2O werden 130 g KCN gelöst und in einen Kolben zu einer Lösung von 145 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in 200 ml H_2O gegeben. Man erhält eine Suspension von $K_2(Zn(CN)_4)$ in 400 ml H_2O. Nun wird mit einem einge-

schliffenen Rührer kräftig gerührt und nach Durchspülen der Apparatur mit Stickstoff bei Zimmertemperatur Chlor durch eine G1-Fritte in die Suspension eingeleitet. Bei einer Einleitgeschwindigkeit von 8 - 10 Blasen/sec entweicht nach 1 - $1^1/2$ Stunden ein kräftiger, gleichmäßiger CNCl - Strom aus der Suspension. Bis zu diesem Zeitpunkt tritt leichte Erwärmung der Reaktionsmischung auf, die, damit die Temperatur nicht über 20° C steigt, durch Kühlung mit Leitungswasser verhindert wird. Auftretender Schaum wird durch den Rührer im erweiterten Oberteil des Reaktionskolbens zerschlagen. Das Produkt wird zur Trocknung über $CaCl_2$ geleitet und in einer mit Eis-Kochsalz oder besser CO_2-Aceton gekühlten Vorlage ausgefroren. Der Chlorstrom wird, nachdem die Hälfte der erforderlichen Menge eingeleitet ist, mit jeder Stunde um 2 - 3 Blasen/sec reduziert, damit kein unumgesetztes Chlor durch die Reaktionsflüssigkeit in die Substanz gelangen kann. Nach insgesamt 5 Stunden Versuchsdauer klärt sich die Reaktionsmischung auf; der Chlorstrom wird abgestellt und mit Stickstoff das restliche CNCl ausgetrieben.

Die Ausbeute beträgt 98 % reines CNCl auf KCN und 85 % auf Cl_2 bezogen. Das Produkt bedarf keiner weiteren Reinigung. Es ist chlorfrei; der Prozentgehalt eventuell beigemischter, anderer Verunreinigungen liegt nach Prüfung durch Molekulargewichtsbestimmung und Analyse unter 0,1 %.

Für den praktischen Gebrauch wurden die letzten Anteile von Cyanchlorid verworfen, um das Produkt so rein wie nur irgend möglich zu erhalten. Damit konnte die Gefahr der Polymerisation zurückgedrängt werden.

Das mit Aceton/Trockeneis ausgefrorene Chlorcyan wurde in eine kleine Stahlbombe destilliert, ganz



I-R-Spektren von: Trifluoramin, Perfluoräthylamin und Hexafluorazomethan

ähnlich wie beim NF_3. Es befand sich als Flüssigkeit in der Bombe, die Polymerisation hielt sich in erträglichen Grenzen und trat hauptsächlich an den Messing- und Ventilteilen auf, weniger an der Eisenwand der Bombe. Die Polymerisation konnte durch Erwärmen der betreffenden Teile jedesmal soweit zurückgedrängt werden, daß ein ungestörter Versuchsablauf von 6 Stunden möglich war. Die Aufbewahrung in Bomben macht die Ausbeutebestimmungen leicht, da die Bestimmung der umgesetzten Mengen durch Wiegen ermöglicht wird.

Die eigentliche Umsetzung erfolgte in einem 50 cm langen, 0,5 cm wandigen Nickelrohr mit dem Durchmesser von 3 cm. Das Rohr trägt auf beiden Seiten Gewinde, auf die wassergekühlte Schliffstücke geschraubt werden. Als Dichtung dienen Teflonringe.

Geheizt wird das Nickelrohr durch einen kleinen elektrischen Ofen, der sich über das Rohr schieben läßt. Ein Nickel-Chromnickel-Thermoelement ist direkt auf dem Nickelrohr befestigt und steuert durch seine Thermospannung einen einstellbaren Regler. Der direkte Kontakt mit dem Nickelrohr ist nötig, da das Thermoelement, sonst zwischen Rohr und Ofenwand geschoben, die mittlere Temperatur zwischen Nickelrohr und Ofenwand mißt. Da das Nickelrohr sehr dickwandig ist, wird die Ofenwand immer wesentlich heißer sein als das Reaktionsrohr, (gekühlte Enden) und es würde eine falsche Temperatur in der Reaktionszone vorgetäuscht.

Der Rohreingang besteht aus zwei Hälsen, an die sich zwei Blasenzähler, zwei Strömungsmesser und dann die Chlorcyan- und NF_3-Vorratsbomben anschließen. Der Ofenausgang wird von drei Quarzfallen gebildet, deren erste sich auf - 78° C und die folgenden bei der Temperatur der flüssigen Luft befinden.

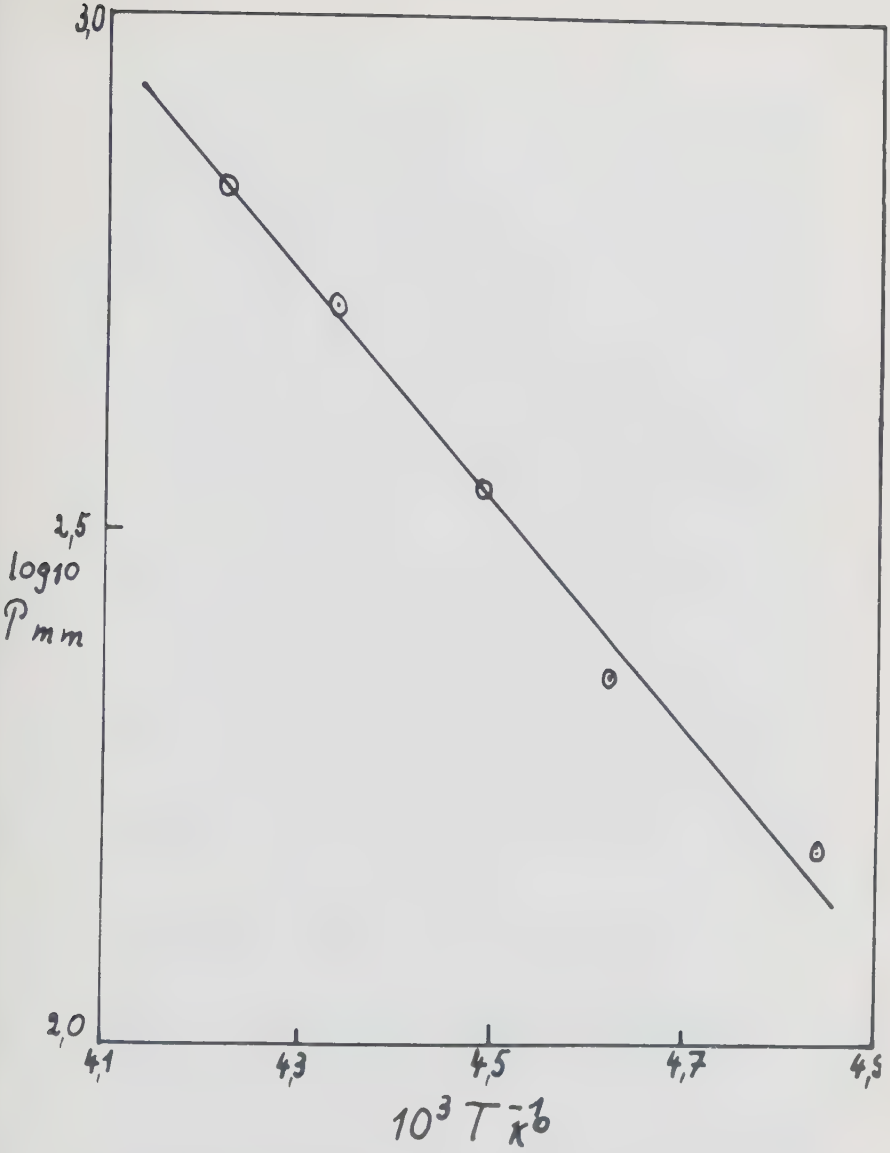
Nach den Erfahrungen, die gemacht wurden, setzt die fluorierende Wirkung des Trifluoramins frühestens bei 300° C ein; natürlich ist das auch von den jeweiligen Partnern abhängig und steht im Einklang mit dem Erreichen der Dissoziationsenergie für das erste Fluoratom bei etwa 300° C. Deshalb begannen die ersten Reaktionsprodukte in Form von Chlor und $(FCN)_3$ auf. Um eventuell gebildetes Hexafluorazomethan in der ersten Falle zu erfassen, wurde die Temperatur dieser Falle auf - 95° C gesenkt, da die Verbindung noch einen recht hohen Dampfdruck bei - 78° C aufweist.

Bei allen Versuchen mit Temperaturen oberhalb 400° C entstand in wechselnder Menge Hexafluorazomethan.

	Temp.	Strömungsgeschw. von ClCN	NF_3 im Überschuß	Ausb.
1)	450° C	9 g/h	+	1 g
2)	450° C	10 "	-	-
3)	480° C	5 "	+	2 g
4)	480° C	4 "	+	3 g
5)	500° C	3 "	+	5 g
6)	520° C		Explosion	
7)	500° C	3 "	+	6,3 g
8)	500° C	3,5 "	-	4 g
9)	500° C	3 "	+	7 g

Werte der Dampfdruckkurve

Steigende Temperatur (° C)	Druck (mm)
- 61,3	145
- 51,0	234
- 44,9	339
- 40,8	456
- 34,1	590



Dampfdruckkurve von Hexafluorazomethan log P gegen $1/_T$

Aus der angegebenen Dampfdruckkurve ergibt sich ein Kochpunkt von - 30° C. Gegen 500° C stieg die Ausbeute am höchsten, so lange ein leichter Überschuß an NF_3 im Reaktionsraum vorhanden war. Ging der Überschuß an NF_3 verloren, stieg sofort der Anteil an $(FCN)_3$ und auch unumgesetztes ClCN erschien in der ersten Falle. Dagegen trat Chlorcyan nie auf, so lange NF_3 im Überschuß vorhanden war. Bis 510° C verlief die Reaktion ruhig; ab 520° C explodierten[37] nach spätestens 10 Minuten die Blasenzähler und Strömungsmesser, wobei die Explosion immer voll auf die Räume überging, die in irgend einer Form NF_3 enthielten, während die entsprechenden Gefäße mit ClCN verschont blieben.

Als Reaktionsprodukte konnten festgestellt werden: Cl_2; $(FCN)_3$; CF_3NNCF_3; N_2; $F_3CN{=}CF_2$; Spuren von N_2O; F_3CNNO; $CClF_3$; CF_4; SiF_4 und COF_2.

Der geringe Anteil an Sauerstoffverbindungen kann durch kleine Luftmengen verursacht werden, die in dem Reaktionsrohr vorhanden waren; es konnte gezeigt werden, daß ihre Menge zurückging, sobald das Reaktionsrohr nach dem Versuch verschlossen blieb.

Anhand der Tabelle erhält man einen mittleren Umsatz von :

6,5 g Chlorcyan; NF_3 mit leichtem Überschuß
6,3 g Rohprodukt ca. 75 % berechnet für Chlorcyan, davon entfallen:
2,5 g $(FCN)_3$ ca. 40 % und Spuren von F_3CNO, N_2O,
1,9 g Hexafluorazomethan ca. 30 %
1,9 g Perfluorazapropen ca. 30 %.

IV 2. Reinigung

Die Abtrennung von NF_3 aus dem Rohprodukt bereitete zunächst Schwierigkeiten, da es sich in dem Hexafluorazomethan gut auflöste. Nach Kühlung in einer Penten-

falle von - 131° C konnte das NF_3 im Hochvakuum entfernt werden, da es in der Nähe seines Siedepunktes von - 129° C einen hohen Dampfdruck besitzt. Den Schwierigkeiten nach zu schließen bildet NF_3 mit Hexafluorazomethan ein azeotropes Gemisch, das aber durch das feste Hexafluorazomethan aus dem azeotropen Gemisch herausfällt.

Durch Destillation im Vakuum mit Fallen, die bei - 131° C und - 112° C gehalten wurden, konnte das Hexafluorazomethan refraktioniert werden und lieferte ein Molekulargewicht von M = 164,5 und 165 (nach REGNAULT, th. 166). Das Infrarotdiagramm zeigte nur zwei starke Banden bei 1207 und 1269 cm^{-1}. Das UV-Spektrum wurde bereits 1940 untersucht[38].

Es konnte bestätigt werden, daß Fraktionen von unsauberem Hexafluorazomethan durch Bestrahlen mit UV-Licht gereinigt werden können[39], wenn man eine anschließende Destillation im Vakuum mit Fallen von - 131° und - 112° C anschließt. Die Reinigung durch das UV-Licht kann man auf das Vermögen von CF_3 - Radikalen, mit den Verunreinigungen neue, leichter abtrennbare Verbindungen einzugehen, zurückführen. Am bekanntesten ist die Bildung von CF_3H mit Kohlenwasserstoffen.

IV 3. Perfluorazomethan, Cis - trans Isomerie

Man kann erwarten, daß vom Perfluorazomethan cis - trans Isomere existieren, zumal solche von entsprechenden Verbindungen wie Azobenzol[40] und Difluordiazin[41] bekannt sind. Azomethan hat kein Dipolmoment, das bedeutet, daß das Molekül entweder linear ist oder die trans - Konfiguration besitzt. Elektronenbeugungsaufnahmen bestätigen die zweite Struktur[42].

Die trans - Konfiguration erscheint ebenfalls wahrscheinlich durch die bekannte, nicht lineare Anordnung von Verbindungen mit der Gruppe = N-, wie Nitrosylhalogenide[43] und Oxime[44].

CRAIG gibt an, daß das IR - Spektrum mit dem der trans - Konfiguration übereinstimmt, räumt aber gleichzeitig ein, daß es Anzeichen für die Existenz des cis - Isomeren gäbe.

Als Stütze für seine Annahmen diente ihm eine Absorptionsbande bei 1004 und 1807 cm^{-1}. Die höhere Wellenzahl wurde der C-N Streckschwingung und die niedrigere der N-N Streckschwingung zugeordnet.

In der Tat konnten diese Banden in sämtlichen Rohprodukten beobachtet werden und zwar in gleichen Anteilen wie das Hexafluorazomethan. Letzteres konnte jedoch leicht durch Temperaturbaddestillation von diesen Banden befreit werden und die Verbindung, zu der diese Banden gehören, als Perfluor - 2 - azapropen erkannt werden.

W.J. CHAMBERS et al[45] konnten die Bildung von $F_3CN = CF_2$ aus Hexafluorazomethan bei hohen Temperaturen beweisen, welches in vollem Einklang mit der Temperatur steht, die bei den Versuchen der Chlorcyanfluorierung mit NF_3 angewandt wurde. (500° C)

Im übrigen war es wahrscheinlicher, daß die Bande von 1807^{-1} einer $N=CF_2$ Bindung zuzuordnen war, als einer N=N Bindung im cis - Perfluorazomethan. Obwohl nur wenig Informationen über Spektren von Azo - Verbindungen vorliegen, erscheint es kaum möglich, daß Streckschwingungen von N=N Bindungen oberhalb 1700 cm^{-1} liegen; dagegen beobachtet man die C=N Vibrationsschwingung von Fluorkohlenstoffverbindungen um 1800 cm^{-1},[46) 47) 48) 49) 41].

IV 4. Reaktionsmechanismus

Als ersten Schritt bei der Reaktion von ClCN mit NF_3 muß man die Bildung von FCN ansehen. Ob man dabei intermediär $ClNF_2$ entstehen läßt oder bei zwei Molekülen in der Reaktion gleich Cl_2 entstehen läßt, kann man nicht ohne weiteres entscheiden. Beobachtet wurde auf jeden Fall freies Chlor und nicht $ClNF_2$. Bei der Reaktion von ClCN mit AgF konnte freies Chlor nicht beobachtet werden, wohl aber die Bildung von Brom und Jod bei Verwendung des entsprechenden Brom- und Jodcyans. Auch die Bildung von F_3CNNO[30] spricht für die Aufnahme des Chlors vom Chlorcyan bei der Reaktion mit AgF, in dem fast immer Ag_2O enthalten ist. Durch die höhere Temperatur von 500° C ist auch die Entstehung von FCN erklärt, das sich in ähnlichen Reaktionen bis 250° - 300° C nicht bildet, es sei denn HCN ist vorhanden. Das ist hier aber keineswegs der Fall.

Das gebildete FCN reagiert dann seinerseits wie Cyanide (CF_3CN, NCCN) weiter durch Addition von Fluor, aus den gebildeten NF_2-Radikalen oder aus aktiviertem NF_3, an die ungesättigte Kohlenstoffverbindung und bildet freie Radikale:

In diesem besonderen Fall steht nun für R ebenfalls F, und es folgt aus dem Radikal die Dimerisierung zum Hexafluorazomethan. Ein ähnlicher Mechanismus wird von JOUNG[50] gefordert, um die Fluorierung von $(CF_3)_2NH$ zu klären.

C Zusammenfassung

Um Stickstofftrifluorid als Fluorierungsmittel oder in Form von NF_2 - Radikalen zur Einführung dieser Gruppe zu benutzen, mußte entweder Trifluoramin oder Tetrafluorhydrazin in größeren Mengen zur Verfügung stehen. Zu kaufen gab es beide Verbindungen zu diesem Zeitpunkt nicht. So war das Hauptaugenmerk anfangs auf die Beschaffung von Stickstofftrifluorid gerichtet. Diese Bemühungen brachten einige wesentliche Verbesserungen für Zellen im Labormaßstab; z. B. Reinheit des Endproduktes, Stromausbeuten, Vereinfachung der Handhabung.

Mit dem nun verfügbaren NF_3 wurden die bekannten Methoden zur Darstellung von Tetrafluorhydrazin mit wechselndem Erfolg nachgefahren und beim Aufdecken einer interessanten Doppelreaktion mit Kohle, die zur Bildung von Perfluoräthylamin führte, verlassen. Das bei der Reinigung auftretende Trennproblem zwang letzten Endes aus Mangel an einem präparativen Gaschromatographen, das Problem für technische Aspekte zu untersuchen, nicht weiterzuführen.

Fluorierungen von Chlorcyan ergeben in wechselnden Mengen Hexafluorazomethan. Diese Methoden sind diskontinuierlich. Mit NF_3 als Fluorierungsmittel ergeben sich Möglichkeiten der kontinuierlichen Fluorierung. Durch die benötigte hohe Temperatur erfolgten Umwandlungen des Hexafluorazomethans, die den Vorteil der Kontinuität nicht voll zur Wirkung kommen ließen.

Literaturangaben

1) O. RUFF, J. FISCHER, F. LUFT
Z. anorg. allg. Chemie 172, 417 (1928)

2) O. RUFF, L. STAUB
Diss. Breslau, Th, (1932); O. RUFF, L. STAUB,
Z. anorg. Chem. 198 32/38 (1931)

3) L.R. BRANTLEY
(Pacific Rockets) (1948) Nr. 1/2 S. 11/16

4) O. RUFF, E. HANKE
Z. anorg. allg. Chem. 197 395 (1931)

5) S.J. MORROW
J.A.C.S. 81. 6338 (1959)

6) S.J. MORROW
J.A.C.S. 82. 5301 (1960)

7) J.F. HALLER
Diss. Cornell Univ. Ithaca, New York (1942)
D. BORMANN, Diplomarbeit, Göttingen (1964)
A.V. PANKRATOV, Russ. Chem. Rev. Nr. 3 S. 157 (1963)

8) J.H. SIMONS
J.(Trans) electrochem. Soc. 95 (1949) 47/52
J. H. SIMONS, R.D. DRESDNER, J.(Trans) electrochem.
Soc. 95 (1949) 64/67

9) M.SCHMEISSER, P. SARTORI
angew. Chem. 71 523 (1959)

10) O. RUFF, W. MENZEL, W. NEUMANN
Z. anorg. Chem. 208 293, 303, 297 (1932)

11) I.G. RYSS
The Chemistry of Fluorine and Its Inorganic Compounds, I.P. 225

12) U.S.P.
3 055 817 (1961)

13) A.V. PANKRATOV, C. CHANANOWA
Z. anorg. Chem. (USSR) 7 1743 (1962)

14) A.J. JAKUBOWITSCH, M.A. ENGLIN, S.P. MAKAROW
Z. allg. Chem. (russ) 30 2374 (1960)

15) L. GMELIN
Fluorband (1964)
16) C.B. COLBURN
J.A.C.S. 80 5004 (1958)
17) C.B. COLBURN, A. KENNEDY
Intern. Symp. on Fluorine Ch. London (1959)
18) R.D. DRESDNER, F.N. TLUMAC
Z. anorg. allg. Ch. 14 299 (1960)
19) F.A. JOHNSON
U.S.P. 3 013 631 (10. 5. 1960)
20) C.W. SCHOENFELDER
J. Chromatogr. Amsterdam, 7 281-87 (1962)
21) J.W. FRAZER
Z. anorg. allg. Ch. 11 166 (1959)
22) s. 9)
23) H.ROESKY
Privatmitteilung
24) BRAUER'S
Handbuch der präp. anorg. Chem. Stuttgart
(1960) S. 175
25) J. SCHRÖDER
Privatmitteilung, Philips-Zentrallaboratorium
26) W.D. HEUSSNER
Diss. Göttingen (1964) Durch Reaktion von AgF + S
erhalten
27) R.D. DRESDNER
Intern. Symp. on Fluorine Chem. p. 41, London (1959)
28) R.D. DRESDNER, J.A. JOUNG, F.N. TLUMAC
J.A.C.S. 82 5831 (1960)
29) O. GLEMSER, H. SCHRÖDER, H. HAESELER
Z. anorg. Chem. 282 80 (1955)
30) W.O. FREITAG
Diss. Abs. 15 718 (1955)
31) H.J. EMELEUS, G.L. HURST
J. Chem. Soc. 396 (1964)
32) H. CRAIG
Diss. Univ. of Penn. 1956, Diss. Abs. 16 862 (1956)

33) U. BIERMANN
Diplomarb. Göttingen (1965)
34) G.L. HURST
Univ. of Cambridge Diss. (1963)
35) A. KLEMENC, G. WAGNER
Z. anorg. allg. Chem. 235 296 (1938)
36) H. SCHRÖDER
Z. anorg. allg. Ch. 297 296 (1958)
37) C.J. HOFFMANN, R.G. NEVILLE
Chem. Dept. Sunnyvale California
38) O. RUFF, W. WILLENBURG
Ber. 73 724 (1940)
39) G.O. PRICHARD, PRICHARD, H. SCHIFF, A.F. TROTMANN-DICKENS
Trans. Faraday Soc. 52 849 (1956)
40) G.S. HARTLEY
J. Chem. Soc. (1938) 633
41) C.B. COLBURN
Advances in Fluorine Chemistry, Vol 3 92 (1963)
42) G. HERZBERG
Infrared and Roman Spektra 357 (1945)
43) J. KLEINBERG
Inorganic Chemistry 394 (1960)
44) A.F. WELLS
Structural Inorg. Chem. 401 (1945)
45) R.D. CHAMBERS, C.W. TULLOCK, D.D. COFFMAN
J.A.C.S. 84 2105 (1962)
46) W. WEST, R.B. KILLINGSWORTH
J. Chem. Phys. (1938) 6, 1
47) E. EBSWORTH, G.L. HURST
J. Chem Soc. (1962) 4840
48) R.H. SANDBORN
J. Chem. Phys. (1960) 33 1855
49) R. ETTINGER, C.B. COLBURN, F.A. JOHNSON
J. Chem. Phys. (1961) 34 2187
50) J.A. JOUNG, W.S. DARRELL, R.D. DRESDNER
J.A.C.S. (1960) 82 4553

Lebenslauf

Am 28. Oktober 1934 wurde ich, Joachim-Friedrich Knaak, als Sohn des Lehrers und Schriftstellers Kurt Knaak und seiner Ehefrau Elisabeth, geborene Fabi, in Guben/Niederlausitz geboren.

Ich besuchte die Grundschule in Guben und Coswig. Durch die Flucht wurden meine Eltern 1945 nach Gladebeck bei Göttingen verschlagen; von dort besuchte ich das Felix-Klein-Gymnasium in Göttingen, wo ich 1956 die Reifeprüfung (Abitur) bestand.

Mit dem Sommersemester 1956 begann ich mein Chemiestudium an der Georg-August-Universität in Göttingen. In Ermangelung eines Arbeitsplatzes studierte ich die ersten beiden Semester Botanik und Zoologie.

1960 legte ich das Vorexamen ab und beendete Weihnachten 1961 meine Diplomarbeit mit der mündlichen Prüfung.

Seit September 1961 wurde ich als wissenschaftlicher Hilfsassistent am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen beschäftigt und 1963 mit der Verwaltung der Dienstgeschäfte eines wissenschaftlichen Assistenten am gleichen Institut beauftragt.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Brockmann, Correns, Glemser, Harder, Jost, Mussow, Piphow, Graeser, Schneider, Winkler und Zemann.